

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-117463

(43)Date of publication of application : 17.04.1992

(51)Int.Cl.

C08L101/00

B32B 15/08

C08K 7/00

(21)Application number : 02-238260

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 07.09.1990

(72)Inventor : EGUCHI KUNIHICO  
UCHIDA YASUNOBU  
WAKUI MASAHIRO  
SUGIBE HIDETAKA

(54) CORE RESIN FOR COMPOSITE VIBRATION-DAMPING METAL PLATE, COMPOSITE VIBRATION-DAMPING METAL PLATE USING THE SAME, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve vibration-damping properties, processability, and durability by dispersing a substance having a specified Young's modulus in a viscoelastic resin.

CONSTITUTION: The title resin comprises a viscoelastic resin (A) pref. comprising a crosslinkable viscoelastic resin obtd. by reacting a satd. copolyester with an isocyanate compd. and having a glass transition point of -50 to 100° C and the max. value of loss tangent ( $\tan \delta$ ) due to glass transition in the range of frequency of 0.1-2000Hz of 0.5 or higher and 1-50vol% substance (B) having a b.p. of pref. 200° C or higher, the largest particle diameter of 0.1-100 $\mu$ m, a Young's modulus at a temp. at which the loss tangent ( $\tan \delta$ ) of the resin due to its glass transition reaches the max. value of  $1 \times 10^7$ dyne/cm<sup>2</sup> or lower, and a Young's modulus at a temp. in the range of -50 to 100° C of  $1 \times 10^7$ dyne/cm<sup>2</sup> or lower (e.g. a silicon compd.) dispersed in component (A).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



⑫ 公開特許公報(A) 平4-117463

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 101/00  
B 32 B 15/08  
C 08 K 7/00

識別記号

L SY D

庁内整理番号

7167-4J  
7148-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)4月17日

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全20頁)

⑮ 発明の名称 複合型制振金属板用芯材樹脂およびこれを用いた複合型制振金属板  
ならびにその製造方法

⑯ 特 願 平2-238260

⑰ 出 願 平2(1990)9月7日

⑱ 発 明 者 江 口 邦 彦 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 内 田 康 信 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 発 明 者 涌 井 正 浩 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉑ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉒ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

複合型制振金属板用芯材樹脂およびこれを用いた複合型制振金属板ならびにその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粘弾性樹脂(A)中に、-50~100℃の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質(B)が分散されてなることを特徴とする複合型制振金属板用芯材樹脂。

(2) 前記物質(B)が、前記粘弾性樹脂(A)のガラス転移に基づく損失正接(tan δ)が極大となる温度下にて、ヤング率 $1 \times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する請求項1に記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

(3) 前記粘弾性樹脂(A)が、-50~100℃の範囲内にガラス転移点を有し、周波

数0.1~20000 Hzの範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接(tan δ)の極大値が0.5以上を示すものである請求項1または2に記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

(4) 前記粘弾性樹脂(A)が共重合飽和ポリエステルがイソシアナート化合物によって架橋された架橋型粘弾性樹脂である請求項1~3のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

(5) 前記物質(B)が200℃以上の沸点を有するものである請求項1~4のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

(6) 前記物質(B)がシリコン化合物である請求項1~5のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

(7) 前記物質(B)の最長部粒子径が0.1~100 μmである請求項1~6のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

(8) 前記物質(B)がマイクロカプセル化されている請求項1~6のいずれかに記載の複合

型樹脂金属板用芯材樹脂。

(9) マイクロカプセル化されている前記物質(B)の最長粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項8に記載の複合型樹脂金属板用芯材樹脂。

(10) 前記物質(B)の前記芯材樹脂に占める割合が $1 \sim 50$ 体積%である請求項1~9のいずれかに記載の複合型樹脂金属板用芯材樹脂。

(11) 前記芯材樹脂が、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内にガラス転移点を有し、周波数 $0.1 \sim 20000 \text{ Hz}$ の範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接(tan  $\delta$ )の極大値が $0.5$ 以上を示す請求項1~10いずれかに記載の複合型樹脂金属板用芯材樹脂。

(12) 請求項1~11のいずれかに記載の芯材樹脂中に、得られる導電性芯材樹脂の厚さの $0.5$ 倍以上の代表長さを有する導電性物質(C)が、該導電性芯材樹脂の $0.5 \sim 10$ 体積%を占めるように添加されてなることを特徴

する物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルとを混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とする複合型樹脂金属板の製造方法。

(17) 粘弾性樹脂(A)の前駆物質、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 以下を呈する物質(B)および得られる導電性芯材樹脂の厚さの $0.5$ 倍以上の代表長さを有する導電性物質(C)を混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板の製造方法。

(18) 粘弾性樹脂(A)の前駆物質、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 以下を呈する物

とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板用芯材樹脂。

(13) 請求項1~11のいずれかに記載の複合型樹脂金属板用芯材樹脂を中間層として有することを特徴とする複合型樹脂金属板。

(14) 請求項12に記載のスポット溶接可能な複合型樹脂金属板用芯材樹脂を中間層として有することを特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板。

(15) 粘弾性樹脂(A)の前駆物質と、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 以下を呈する物質(B)とを混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とする複合型樹脂金属板の製造方法。

(16) 粘弾性樹脂(A)の前駆物質と、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 以下を呈

する物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルおよび得られる導電性芯材樹脂の厚さの $0.5$ 倍以上の代表長さを有する導電性物質(C)を混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### <産業上の利用分野>

本発明は、金属板と芯材樹脂とが複合される樹脂金属板用芯材樹脂、複合型樹脂金属板および複合型樹脂金属板の製造方法に関する。

本発明の芯材樹脂は、低周波数振動に対して極めて優れた耐振性能を発揮し、さらに広範囲の周波数に対応して優れた耐振性能を発揮するものである。本発明の芯材樹脂を有する複

合型制振金属板は、階段、ドア、床材などの建材用途は勿論のこと、自動車のオイルパン、ボディ周りのダッシュパネル、フロアパネル、ルーフパネルなどの従来の制振金属板の使用が困難であった用途、あるいはモーターやコンプレッサーのカバーなどにも使用できるものであり、自動車業界、土木建築業界、電機業界において、幅広く利用できる。

#### <従来の技術>

近年の環境重視の世相を反映して、環境問題の一つである騒音、振動に対する関心が高まっており、この問題の解決のために、多くの努力が払われている。特に、騒音については、自動車騒音を中心に騒音規制法などの関連法案が具体化され、実施に至っていることから、騒音防止のための材料開発が盛んである。

このような背景を受け、金属層間に粘弾性樹脂からなる芯材樹脂を介在させた複合型制振金属板が、騒音、振動防止材として注目されるよ

うになった。この材料は、金属板に加えられる振動を芯材樹脂が熱エネルギーに変換するものであり、自動車のオイルパンや階段、ドア、床材などの建材、モーターやコンプレッサーのカバーなどの用途に使用もしくは使用の検討がなされている。

ところで、複合型制振金属板に要求される性能は、制振性、加工性、耐久性の3つに大別される。

まず、制振性であるが、これは、芯材樹脂の性能に依存する。この制振性能を損失係数( $\eta$ )で表すと、 $\eta$ はある一定温度にピークを示す特性を有し、このピーク特性温度の近傍で使用するのが最も効果的であることが知られている。また、この制振性能は、温度のみならず、騒音あるいは振動源の周波数にも依存性を示し、一般には、高い周波数程高い $\eta$ を示す。

加工性については、金属板と芯材樹脂との間の剥離強度や引張剪断力が重視され、複合型制

振金属板をコイル化して製造する際に生じる剪断力や製造工程で加えられるプレス力に耐えるものが求められる。

耐久性については、複合型制振金属板を製品化する工程中での安定性、例えば据付け建築時の高温下においても樹脂の溶出や変質が生じないことが求められ、さらに、複合型制振金属板を使用した製品が、その使用環境下において、長時間に亘ってその金属板と芯材樹脂との間の接着力を十分保持することが求められる。

ところで、一般に、これらの要求性能は互いに影響を及ぼすものである。そして、これらの要求性能間の関係は、以下の通りである。

制振性は、芯材樹脂の粘弾性特性に影響され、芯材樹脂の損失正接( $\tan \delta$ )が高い程、該芯材樹脂を用いた複合型制振金属板の $\eta$ が高くなる。芯材樹脂の $\tan \delta$ が極大となる温度下では、芯材樹脂がガラス状態からゴム状態に、あるいはゴム状態から軟化、流動状態に移している。ゆえに、制振性が最も

発揮される温度下では、芯材樹脂が軟質となる。これに対し、加工性および耐久性は、芯材樹脂と金属板との接着性のみならず、芯材樹脂の凝集力の影響を受ける。芯材樹脂の凝集力が低下し、軟質となるほど、剪断力などの外力に対する抵抗が低下する。つまり、制振性と加工性、耐久性は相反する関係にあるといえる。

制振性の発揮される温度域が常温よりも高い場合には、常温での芯材樹脂は比較的硬質であり、常温での加工性に問題を生じない。しかし、制振性の発揮される温度域が常温である場合には、常温下で芯材樹脂は比較的軟質であり、そのために、常温での加工性が低下してしまう。

このような要求性能間の関係を踏まえた上で、これらの要求性能を満足する複合型制振金属板を得ることを目的として、複合型制振金属板の芯材樹脂について、これまでいくつかの提案がなされている。そして、芯材樹脂とし

て用いられる熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性樹脂に架橋剤を配合した芯材樹脂用樹脂組成物などが数多く開示されたが、最近では、単一の樹脂によっては前記要求性能を十分に満足できないとの見解から、特性の異なる2成分以上の樹脂を用い、芯材樹脂層を複層化する提案や、特性の異なる2成分以上の樹脂を含有する芯材樹脂用樹脂組成物についての提案が主流となってきた。

複合型樹脂金属板の加工性および耐久性の観点から、芯材樹脂と金属板との間に必要な接着力を満足しつつ、制振性の一層の向上を図った例を挙げると、軟質樹脂層間に熱可塑性樹脂の脆性層を設けた複合化芯材樹脂(特開昭62-44437号)、ポリブタジエンジオールとイソシアネート化合物とを含有する樹脂組成物であって、それらの組成比の異なる複数の樹脂組成物各々から得られる樹脂を積層した複合化芯材樹脂(特開昭63-165135号)、粘弾性樹脂中にガラス転移点が100℃以上のアク

リロニトリル系重合体の結晶粒子が含有されてなる芯材樹脂(特開昭63-91239号)が挙げられる。

#### <発明が解決しようとする課題>

上記開示の複合化芯材樹脂あるいは樹脂組成物は、複合型樹脂金属板に要求される性能、特に制振性を従来よりも改善するものではあったが、それぞれにおいて、十分とはいえない性能を有するものであった。

まず、特開昭62-44437号および特開昭63-165135号であるが、これらはいずれも、芯材樹脂が複層構造であるため、引張断力に対して最も軟質な樹脂層部分がズレを起こし、加工性に問題があった。従って、これらの芯材樹脂を中間層として有する複合型樹脂金属板の用途として、平板状の建材など、比較的強い加工がなされない部材を考えた場合は、軟質樹脂層の作用により、高制振性が発揮されると思われるが、用途が限定されてしまっ

ていた。

なお、特開昭63-165135号は、制振性の指標である $\eta'$ の向上を図ったものではなく、制振性を発揮する温度域の拡大を図ったものである。

特開昭63-91239号は、粒子の外表面および内部の樹脂との界面における振動伝播時の変形による高制振性をうたっているが、このような物理的作用による制振性の向上は、必ずしも満足すべき効果をあげるとはいえなかった。

このように、上記開示の複合化芯材樹脂あるいは樹脂組成物は、飛躍的な制振性の向上とはいえず、さらに振動の周波数に關していえば、低周波数域の振動に対して効果の小さいものであった。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、樹脂の凝集力に関連する制振性及加工性という相反する関係を改善することにより、制振性、加工性、さらには耐久性という全ての要求性能

を満足し、特に制振性に關しては、従来制振化が困難とされてきた低周波数域の振動に対して優れた制振性を発揮する複合型樹脂金属板用芯材樹脂、該芯材樹脂を中間層として有する複合型樹脂金属板および該複合型樹脂金属板の製造方法を提供することを目的とする。

#### <課題を解決するための手段>

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討を行なった結果、従来複合型樹脂金属板用芯材樹脂として用いられてきた粘弾性樹脂中に、液状あるいは半固体状の微粒子を分散させて介在させることにより、該粘弾性樹脂の金属板に対する接着性を損なうことなく、高制振性、特に低周波数域振動に対する制振性の向上を図ることができること、また、液状あるいは半固体状の物質を微粒子化させる手段として、マイクロカプセル化が有効であることを知見し、本発明を完成したものである。

本発明第一の態様は、粘弾性樹脂(A)中

に、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度において、ヤング率が $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質 (B) が分散されてなることを特徴とする複合型樹脂金属板用芯材樹脂である。

本発明の第二の態様は、本発明第一の態様の芯材樹脂中に、得られる導電性芯材樹脂厚の0.5倍以上の代表長さを有する導電性物質 (C) が該導電性芯材樹脂の0.5~10体積%を占めるように添加されてなることを特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板用芯材樹脂である。

本発明第三の態様は、本発明第一の態様の複合型樹脂金属板用芯材樹脂を中間層として有することを特徴とする複合型樹脂金属板である。

本発明第四の態様は、本発明第二の態様のスポット溶接可能な複合型樹脂金属板用芯材樹脂を中間層として有することを特徴とする溶接可能な複合型樹脂金属板である。

以下を呈する物質 (B) および得られる導電性芯材樹脂の厚さの0.5倍以上の代表長さを有する導電性物質 (C) を混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板の製造方法である。

本発明第八の態様は、粘弾性樹脂 (A) の前駆物質と、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質 (B) をその内部に含有するマイクロカプセルおよび得られる導電性芯材樹脂の厚さの0.5倍以上の代表長さを有する導電性物質 (C) を混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属板の製造方法である。

以下に、本発明を詳細に説明する。

はじめに、本発明第一の態様および第二の態

本発明第五の態様は、粘弾性樹脂 (A) の前駆物質と、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質 (B) とを混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とする複合型樹脂金属板の製造方法である。

本発明第六の態様は、粘弾性樹脂 (A) の前駆物質と、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質 (B) をその内部に含有するマイクロカプセルとを混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することを特徴とする複合型樹脂金属板の製造方法である。

本発明第七の態様は、粘弾性樹脂 (A) の前駆物質、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>

率について説明する。

まず、本発明の芯材樹脂の必須構成成分について説明する。

第1の必須構成成分は、粘弾性樹脂 (A) である。

粘弾性樹脂 (A) は、複合型樹脂金属板用芯材樹脂として該樹脂を単独で用いた場合に、加工性および耐久性の要求を満足するものであれば、いかなるものでも使用できる。粘弾性樹脂 (A) として、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂 (架橋剤によって架橋された樹脂) とを例示でき、本発明においては、両者とも適用可能である。ただし、耐焼付け塗装性や長期間の耐熱性、金属板と芯材樹脂との接着性などを考慮すると、熱可塑性樹脂では要求を満たせない場合があるため、用途によっては、粘弾性樹脂 (A) として熱硬化性樹脂を用いるのがよい。

粘弾性樹脂 (A) として用いられる熱可塑性樹脂の例を挙げると、ポリエステル系樹脂、ポ

リアミド系樹脂、ジエン系樹脂、エポキシ系樹脂、ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ウレタン樹脂、あるいはこれらの混合物などがある。

より具体的には、熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ターモトロピック液晶ポリエステル等のエンジニアリングプラスチックと呼ばれる材料が例示される。

また、ジメチルテレフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などの芳香族二塩基性酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、γ-メチルアジピン酸、ピメリン酸、1, 6-ヘキサジカルボン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸などの脂肪族二塩基性酸のうちの1種以上と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、

1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタジオール、1, 5-ペンタジオール、3-メチルペンタジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのグリコールもしくはその残基形成誘導体のうちの1種以上から合成され、そのガラス転移点が100℃以下のポリエステル樹脂、あるいはカプロラクトンより合成され、そのガラス転移点が100℃以下のポリエステル樹脂、さらには、例えば、マレイン酸、フマル酸、ダイマール酸などの不飽和脂肪酸、トリメリット酸などの二官能性を越える脂肪酸と、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの二官能性を越える水酸基を有する化合物から合成され、そのガラス転移点が100℃以下のポリエステル樹脂等が例示され

る。

熱可塑性ポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン8等のポリアミド樹脂や、カポラクタム、ラウリンクタムなどのラクタムとアミノウンデカン酸、アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸から合成されるポリアミド樹脂、また、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの有機ジアミンと、先にポリエステル樹脂原料として例示した芳香族二塩基性酸あるいは脂肪族二塩基性酸から合成されるポリアミド樹脂等が例示される。

熱可塑性ジエン系樹脂としては、ブタジエンホモポリマー、イソブレンホモポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等が例示される。

熱可塑性エポキシ系樹脂としては、ポリオールのグリシジルエーテル化エポキシ系樹脂が挙げられ、具体的には、先にポリエステル樹脂原

料として例示したグリコールあるいはこれらのポリグリコールのジグリシジルエーテルや、グリセロールトリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、また、前記のポリエステル樹脂の分子末端をグリシジル化したジグリシジルポリエステルあるいはポリグリシジルポリエステル等が例示される。

熱可塑性ビニル系樹脂としては、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等が例示される。

熱可塑性ポリオレフィン系樹脂および熱可塑性ポリオレフィン系樹脂と熱可塑性ビニル系樹脂との共重合樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリル酸



コポリマー、アイオノマー樹脂等が例示される。

熱可塑性ウレタン系樹脂としては、前記ポリエステル樹脂の分子末端をヒドロキシル化し、これとジイソシアナートをほぼ当量の量で反応させて得られる、ウレタン結合を分子構造内に有するポリエステル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂が例示される。

粘弾性樹脂(A)として、熱硬化性樹脂の例を挙げると、前記した熱可塑性樹脂あるいはそれらの変性樹脂などの架橋性樹脂と、架橋剤とが反応して形成された樹脂などがある。

粘弾性樹脂(A)として、熱硬化性樹脂を選択する場合、該熱硬化性樹脂を得るための架橋剤としては、イソシアナート系、エポキシ系、酸無水物系、アミン系、アジリジル系、オキサゾリン系などの化合物が挙げられ、これらの架橋剤は、前記した熱可塑性樹脂の分子末端基あるいは変性後の官能基の種類に応じて選択される。

架橋剤について、より具体的に述べると、イソシアナート系架橋剤としては、分子内に2個以上のイソシアナート基を有する多価イソシアナート化合物、例えば、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート(通常TDI)、メタレン-ビス-4-フェニルイソシアナート(通称MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナートまたはポリオール変性MDIなどのMDI誘導体、ヘキサメチレンジイソシアナート(通称HDI)およびその誘導体、イソホロンジイソシアナート(通称IPDI)およびその誘導体、TDIをトリメチロールプロパンなどに付加したTDI系アダクトポリイソシアナート、例えば市販品として、コロネートL、HL(以上、日本ポリウレタン)、ディスモフェンL、ディスモジュールN(住友バイエルウレタン)、あらかじめ反応せしめた重合ポリイソシアナート、例えば市販品として、スプラセック3240、3250、コロネート2030、

例を挙げると、水酸基あるいはカルボキシル基を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂を架橋性樹脂として用いる場合には、イソシアナート系あるいはエポキシ系の架橋剤が、アミノ基、カルボキシル基あるいは酸アミド結合を有する熱可塑性ポリアミド系樹脂を架橋性樹脂として用いる場合は、イソシアナート系、エポキシ系あるいは酸無水物系の架橋剤が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基を有する熱可塑性ジエン系樹脂を架橋性樹脂として用いる場合は、イソシアナート系、エポキシ系あるいは酸無水物系の架橋剤が、エポキシ基を有する熱可塑性エポキシ系樹脂を架橋性樹脂として用いる場合は、酸無水物系あるいはアミン系の架橋剤が、酸無水物基あるいはカルボキシル基を有する変性熱可塑性ビニル系樹脂、変性熱可塑性ポリオレフィン系樹脂あるいはこれらの共重合樹脂を架橋性樹脂として用いる場合は、アミン系、イソシアナート系あるいはエポキシ系の架橋剤が、各々好適に用いられる。

2031(日本ポリウレタン)、ディスモジュールIL、HL(住友バイエルウレタン)、イソシアナートをカプロラクタム等でマスキングしたブロックジイソシアナート、あらかじめ低分子量ポリエーテルと前述の多価イソシアナートとを反応せしめた末端イソシアナートプレポリマーなどを挙げることができる。

また、エポキシ系架橋剤としては、分子内に2個以上のエポキシ基を有する多価エポキシ化合物、例えばビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型およびビスフェノールF型エポキシ化合物などのビスフェノール型エポキシ化合物、例えば市販品として、TD-127、YD-7128、YDF-165およびYDB-400EEK60(以上、東都化成)、EPICRON-830(大日本インキ化学工業)、オ-クロレゾールノボラック型エポキシ化合物などのノボラック型エポキシ化合物、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリ

グリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテルおよびポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどのポリグリシジルエーテル類、4官能アミン型ポリグリシジリアルアミンなどのポリグリシジリアルアミン類、例えば市販品として、YH-434(東都化成)、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルおよびジグリシジルーローオキシ安息香酸エステルなどのグリシジルエステル類、あるいは脂環型エポキシ化合物、例えば市販品として、ERL-4234(ユニオンカーバイド)などを挙げることができる。

さらに、酸無水物系架橋剤としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポ

リアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物等の脂肪族酸無水物等を挙げることができる。

加えて、アミン系架橋剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の鎖状脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン等の環状脂肪族ポリアミン、*m*-キシレンジアミン等の脂肪芳香族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン等の芳香族ポリアミン等を挙げることができる。

その他、多官能基からなるアジリル系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤等を挙げることができる。

以上、本発明の芯材樹脂の必須構成成分のひとつである粘弾性樹脂(A)の例を挙げたが、本発明で用いる粘弾性樹脂(A)は、前記した熱可塑性樹脂および架橋性樹脂と架橋剤とが反応して形成された熱硬化性樹脂に限定されるも

のではない。

なお、本発明では、粘弾性樹脂(A)として、架橋性樹脂である熱可塑性ポリエステル系樹脂、より具体的には、共重合飽和ポリエステルに、イソシアナート化合物を反応させて形成した熱硬化性樹脂(架橋型粘弾性樹脂)を用いると、加工性、耐久性等の要求性能を満足する芯材樹脂を容易に得ることができ、好ましい。

また、粘弾性樹脂(A)は、 $-50 \sim 100$  °Cの範囲内にガラス転移点を有するものが好ましく、 $-40 \sim 60$  °Cの範囲内がより好ましく、 $-30 \sim 10$  °Cの範囲内がさらに好ましい。

本発明では、様々なガラス転移点を有する粘弾性樹脂(A)のなかから、適切なガラス転移点を有するものを選択できるので、本発明の芯材樹脂を用いて最終的に得られる複合型樹脂金属板の制振性が最も発揮されるべき温度にガラス転移点を調整できる。ただし、制振性を発

揮する温度域を常温以下に設定した場合には、常温付近での樹脂の凝集力が低下し、加工性が低下するため、この点を考慮して制振性が最も発揮されるべき温度域を設定することが重要である。

さらに、粘弾性樹脂(A)として、周波数 $0.1 \sim 20000$  Hzの範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接( $\tan \delta$ )の極大値が $0.5$ 以上を示すものが好ましい。 $\tan \delta$ が高い値を示すものは制振性の高い樹脂であるといえるが、 $\tan \delta$ の特に好ましい値は $0.7$ 以上である。

本発明では、粘弾性樹脂(A)の使用は、1種類に限らず2種類以上の併用であってもよい。2種類以上を併用する場合は、互いに相溶するかあるいは非相溶であるかにより、粘弾性樹脂(A)のガラス転移に基づく $\tan \delta$ のピークが1つあるいは2つ以上現れるが、そのうち最も大きい値を示すものが $0.5$ 以上となるように併用するといふ。

第二の必須構成成分は、 $-50 \sim 100$ ℃の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が  $1 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  以下を呈する物質 (B) である。

物質 (B) として、前記粘弾性樹脂 (A) のガラス転移に基づく  $\tan \delta$  が極大となる温度においてヤング率が  $1 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  以下を呈するものが好ましい。

なお、前記粘弾性樹脂 (A) のガラス転移に基づく  $\tan \delta$  のピークが2つ以上現れる場合は、物質 (B) は、該粘弾性樹脂 (A) のガラス転移に基づく  $\tan \delta$  が極大となる少なくとも1つの温度において、ヤング率が  $1 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  以下を呈するものでよい。

具体的には、アミノ油、エノ油、キリ油、オリブ油等の動植物油脂類、灯油、軽油、重油、潤滑油、パラフィン油等の石油類、 $\beta$ -アセチルビルビン酸エチル、アレコリン、安息香酸エチル、安息香酸ベンジル、アントラニル酸エチル、アントラニル酸メチル、イソインドリ

ン、イソ吉草酸無水物、イソキノリン、イソシアン酸-1-ナフチル、イソチオシアン酸フェニル、イソチオシアン酸ベンジル、イタコン酸ジエチル、ウンデカン酸、10-ウンデセン酸、エトキシ酢酸、オクタン酸、オクタン酸エチル、オレイン酸、オレイン酸メチル、キシリジン、グルタコン酸ジエチル、グルタロニトリル、ゲイ酸エチル、コハク酸ジエチル、酢酸ベンジル、サリチル酸エチル、サリチル酸メチル、シアノ酢酸エチル、セバシン酸ジブチル、デカン酸、 $\alpha$ -ニトロアニソール、3-ニトロキシレン、ノナン酸、フェニル酢酸エチル、フタル酸ジエチル、ヘキサノ酸、ペンジール酢酸エチル、マレイン酸ジエチル、4-メチル苜蓿酸、3-メチルキノリン、6-メチルキノリン等の有機酸類、 $p$ -アニスアルコール、2-アニリノエタノール、アビオール、 $\alpha$ -アリルフェノール、イソサフロール、 $p$ -イソプロピルベンジルアルコール、ウルシオール、1-ウンデカノール、 $\alpha$ -エチルフェノール、エチレ

ングリコールモノフェニルエーテル、カビエトール、キシレノール、クレオソール、 $m$ -クレゾール、グラニオール、ジエチレンジグリコール、1-デカノール、1-ノナノール、3-フェニル-1-プロパノール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2, 5-ヘキサジオール、ベンジルアルコール、 $m$ -メトキシフェノール、3-メトキシ-1, 2-プロパンジオール等のアルコール類、 $p$ -アニスアルデヒド、 $p$ -イソプロピルベンズアルデヒド、デカナール、 $p$ -トルアルデヒド、1-ナフトアルデヒド等のアルデヒド類、アセトフェノン、2-ウンデカノン、 $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン、プロピオフェノン等のケトン類、ウンデカン、クロジフェニルメタン、1, 1-ジフェニルエタン、1, 5-ジプロモペンタン、ドデカン、トリデカン、ペンタデカン等のアルカン類、 $\alpha$ -アニシジン、 $p$ -イソプロピルアニリン、 $N$ -イソペンチルアニリン、 $N$ -エチルア

ニリン、 $\alpha$ -エチルアニリン、 $p$ -エチルアニリン、キノキサリン、 $\alpha$ -クロロアニリン、 $m$ -クロロアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、 $N$ -ブチルアニリン、 $p$ -セブチルアニリン、 $m$ -ブromoアニリン等のアニリン類、 $N$ -エチル-2-ナフチルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジエチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-1-ナフチルアミン、チミルアミン、テトラヒドロ-1-ナフチルアミン、 $m$ -トリルヒドラジン、 $N$ -エチル- $N'$ -フェニルヒドラジン、 $m$ -トリルイジン、 $p$ -フェネチジン、ベンズヒドリルアミン、ホルムアミド等のアミン類、4-イソプロピル-1, 6-ジメチルナフタレン、 $d$ -イソメントン、1-エチルナフタレン、2-エチルナフタレン、1-エトキシナフタレン、カルベノン、 $d$ -カルボナセトン、 $d$ -カルボン、 $\alpha$ -クロロ- $p$ -キシレン、1-クロロナフタレン、1-(クロロメチル)-ナフタレン、シアン化ベンジル、シクロ

ヘキシルベンゼン、1、2-ジヒドロナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルホスフィン、*o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、ジベンジルエーテル、1、2-ジメチルナフタレン、1、4-ジメチルナフタレン、1、6-ジメチルナフタレン、*m*-ジメトキシベンゼン、臭化ベンゾイル、*o*-ジヨードベンゼン、テトラメチルベンゼン、テトラリン、1、2、4-トリクロロベンゼン、*m*-トルニトリル、1-ナフトニトリル、二塩化ベンジリデン、 $\alpha$ -ブプロモ-*m*-キシレン、1-ブプロモナフタレン、2-ベンジルピリジン、4-ベンジルピリジン、ベンゾチアゾリン、ベンゾチアゾール、1-メトキシナフタレン等のその他のベンゼンあるいはナフタレン類、「ダウサームA」(ジフェニル、フェニルエーテルの共融混合物)、「Neo SK 1400」(ジベンジルトルエン; 総研化学製)、「砲石プロセスオイル 120」(脂防族; 昭和石油製)、「サームエース 900」(水素化トリフェニル; 新日鉄

化学製)、水素等の熱媒体、液状シリコンゴム、シリコンレジン、シリコンオイル、シリコングリース、シリコングル等のシリコン化合物、エチレンテトラマー、スチレン等の気相または高圧イオン重合体、エチレンオキシドやプロピレンオキシドの環状4量体または低重合体、酸触媒によるプロピレンの重合体、カブラクタムの低重合体等のオリゴマー等が例示されるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

物質(B)の特徴は、前記したように、そのヤング率にある。

ヤング率は、抑制しようとする振動周波数に合わせて設定され、本発明では、物質(B)として、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度において、ヤング率  $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を示すものを用いるのであるが、特に  $200 \text{ Hz}$  以下の低周波数振動の抑制のためには、ヤング率  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>を示すものがより好ましい。

物質(B)は、複合型制振金属板用芯材樹脂を構成し、複合型制振金属板に使用されるに至って、使用環境温度あるいは一時的な熱処理温度に耐えうる必要がある。ゆえに、高温の熱履歴を受ける場合には、物質(B)として、該温度以上の沸点を有するものを用いることが好ましく、このような観点から、物質(B)として、 $200^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有するものを用いるのが好ましい。

また、本発明では、物質(B)として、シリコン化合物、具体的にはシリコンオイルあるいはシリコングルを用いると、複合型制振金属板の加工性および耐久性を低下させることなく、制振性を向上でき、好ましい。

なお、物質(B)は、1種類に限らず2種類以上の併用であってもよい。

本発明の芯材樹脂中において、物質(B)は、前記粘弾性樹脂(A)中に分散されて存在することに特徴がある。このため、粘弾性樹脂(A)と物質(B)は非相溶を呈することが好ましい。そして、物質(B)が液状であり、粘弾性樹脂(A)と相溶を呈する場合には、物質(B)をマイクロカプセル化したものを用いることが好ましい。

ここに、物質(B)をマイクロカプセル化する場合は製法例として、コアセルベーション法について述べる。

まず、物質(B)を液体分散媒(親水性コロイド)からなる溶液中加入し、攪拌し、物質(B)を分散させ、乳化安定化させる。その後、皮膜ポリマーを加え、カプセル殻を生成させ、硬化処理を施し、カプセル化する。なお、該製法でマイクロカプセル化を行なう場合は、水中において分散、硬化を行なうため、芯物質(物質(B))は水不溶性物質に限定される。

また、該製法を行なうに際して用いる溶剤分岐体としては、天然あるいは合成ゼラチン、アルブミン、ペクチン、フィブリノーゲン、カルボキシメチルセルローズ、セルローズフタレート、カゼイン、アルギネート、アラビアゴム、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン-無水マレイン酸共重合体等の親水性コロイドが例示される。

さらに、皮膜ポリマーとしては、ホルムアルデヒド、グリオキザール、メチルグリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒドが例示される。

なお、前記コアセルベーション法は、物質(B)をマイクロカプセル化する場合の製法の一例であり、本発明で用いる物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルは、どのような手法および原料を用いてマイクロカプセル化がなされたものであってもよい。

物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルは、複合型制振金属板用芯材樹脂、さら

に複合型制振金属板としたときに、マイクロカプセル殻が必ずしも存在する必要はなく、物質(B)の芯材樹脂中への分散手法としてのみ、マイクロカプセルを使用することもできる。

物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルは、その殻の厚みが小さいものが好ましい。殻の厚みが大きい場合には、物質(B)による制振性への効果が小さくなる。好ましい殻の厚みは、物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセル全体に対して、殻が30体積%以下である。

ここで、本発明における物質(B)の役割について述べる。

本発明では、制振金属板において必要とされる金属板と芯材樹脂との接着性、すなわち加工性は、前記粘弾性樹脂(A)によっている。しかし、粘弾性樹脂(A)の凝集力を高め、加工性を高めた場合には、芯材樹脂が硬質となるために、耐振性が低下するといった弊害が生じる。よって、本発明では、粘弾性樹脂(A)

として、接着性の目標値を満足するだけの凝集力を有するものを選択し、なおかつ、芯材樹脂に優れた制振性を付与するために、物質(B)をも配合したのである。本発明では、比較的凝集力の高い粘弾性樹脂(A)の中に、凝集力の低い物質(B)を分散させて介在させることにより、優れた制振性を示し、さらに従来問題となっていた芯材樹脂の軟質化に伴う加工性の低下を克服した芯材樹脂を得たものである。

従って、芯材樹脂中における物質(B)の割合は、芯材樹脂の性能に大きく影響するといえる。芯材樹脂中の物質(B)の占める割合が大きすぎると、耐熱性をはじめとする耐久性が低下し、さらに芯材樹脂自体の凝集力が低下することによって、加工性に問題を生じ、一方、少なすぎる場合には、制振性の向上効果が得られない。従って、物質(B)は、最終的に得られる芯材樹脂に対して1~50体積%、さらに好ましくは、10~40体積%となるように用いるのがよい。

ところで、本発明の芯材樹脂中においては、前記したように、物質(B)は、粘弾性樹脂(A)の中に、分散していることに特徴がある。分散状態としては、均一であることが好ましく、換言すると、該粘弾性樹脂(A)を溶とする海島構造が好ましい。分散している物質(B)の形状は、いかなるものでもかまわないが、その大きさは好適範囲がある。物質(B)(物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルも含む)が大きすぎる場合には、制振性に対しては効果的であるものの、加工性、あるいは耐熱性をはじめとした耐久性が低下する傾向にある。一方、小さすぎる場合には、加工性の低下は生じないものの、制振性の向上効果が若干低下する。従って、芯材樹脂中での物質(B)からなる分散体の大きさは、その最長部が0.1~100 $\mu$ mの範囲内にあるものが好ましく、さらに好ましくは0.2~30 $\mu$ mの範囲内である。また、物質(B)の分散性を高めるため、物質(B)としては、

粘弾性樹脂 (A) と非相溶を呈するもの、あるいはマイクロカプセル化されたものを使用するのが好ましい。

本発明第一の態様の芯材樹脂の必須構成成分は、以上の通りであるが、それらの割合は、得られる芯材樹脂が、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲内、好ましくは  $-40 \sim 60^\circ\text{C}$  の範囲内、さらに好ましくは  $-30 \sim 10^\circ\text{C}$  の範囲内にガラス転移点を有し、周波数  $0.1 \sim 20000 \text{ Hz}$  の範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接 ( $\tan \delta$ ) の極大値が  $0.5$  以上、好ましくは  $0.7$  以上を示すような割合とするのが好ましい。

上記範囲内にガラス転移点があると、高温付近において制振性が発揮される。

また、 $\tan \delta$  が高い値を示すものほど制振性の高い樹脂であるといえ、制振性の観点から、 $\tan \delta$  の極大値が  $0.5$  以上を示す樹脂が好ましいからである。

なお、芯材樹脂のガラス転移点や  $\tan \delta$

は、後記する必須構成成分以外の成分の影響も受ける。

本発明の芯材樹脂は、本発明の目的を損なわない範囲で、各種の添加剤、フィラーなどを含有していてもよい。

添加剤としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン系樹脂、炭化水素系樹脂、芳香族系樹脂、フェノール樹脂などの粘着性付与樹脂、ポリアルケレングリコールポリエステル系可塑剤、メウミン樹脂、シランカップリング剤などの架橋剤、金属塩、錯延長剤などを挙げることができる。また、フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、ハードシールなどの無機フィラーが使用可能である。

さらに、上記本発明第一の態様の芯材樹脂に、導電性固体物質を含有せしめて導電性を付与したものが、本発明第二の態様の芯材樹脂である。そして、本発明第二の態様の芯材樹脂を中間層として有する複合型制振金属板は、ス

ポット溶接可能な材料である。

このような目的で使用される導電性物質 (C) としては、ステンレス、亜鉛、銅、スズ、ニッケル、貴金属などの金属を粉末状、フレーク状、ファイバー状、ワイヤー状などに加工した金属物質や、銅、あるいはニッケルなどのめっき処理した鉄系金属や、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバーなどの導電性炭素物質などを挙げることができる。これらの導電性物質 (C) は、単独または2種類以上組み合わせ使用することができる。なお、導電性物質 (C) は、良好な導電性を発現させるためには金属物質を選択することが好ましい。

ところで、導電性物質 (C) は、その性状が粉末状である場合にはその最大粒径を、また、フレーク状である場合には、その最大厚みを、さらにファイバー状やワイヤー状である場合は、その最大直径をそれぞれの代表長さ (L) とすると、より良好な導電性を発現させるた

め、代表長さ (L) と得られる導電性芯材樹脂の厚さ (T) との比 ( $L/T$ ) が  $0.5$  以上、好ましくは、 $0.8$  以上となるものを用いるのがよい。 $L/T$  の比が  $0.5$  未満では、本発明第二の態様の芯材樹脂を中間層とする複合型制振金属板のスポット溶接性能が低下する。

さらに、導電性物質 (C) の充填量は、導電性芯材樹脂の  $0.5 \sim 10$  体積% を占めるようになる量が好ましい。  $0.5$  体積% 未満では、該芯材樹脂を中間層とする複合型制振金属板のスポット溶接性能が低く、又、 $10$  体積% を超えると、スポット溶接性は十分満足されるが、金属板と芯材樹脂との間の接着性や芯材樹脂の制振性能が低下し、好ましくない。さらに好ましい範囲は  $1 \sim 5$  体積% である。

ところで、本発明第一の態様、第二の態様の芯材樹脂は、粘弾性樹脂 (A) として熱可塑性樹脂を選択する場合には、熱可塑性樹脂 (粘弾性樹脂 (A) の前記物質に相当する)、物質 (B) および必要に応じて導電性物質 (C) や

その他の成分も配合された混合物（樹脂組成物）から、また、粘弾性樹脂（A）として熱硬化性樹脂を選択する場合には、該粘弾性樹脂（A）の前駆物質である架橋性樹脂および架橋剤と、物質（B）、さらには、必要に応じて導電性物質（C）やその他の成分も配合された混合物（樹脂組成物）から製造される。そして、このような樹脂組成物には、その粘度を調整することなどを目的として、揮発性有機溶剤を添加してもよい。そのような有機溶剤としては、トルエン、キシレン、MEEK、アセトン等が例示される。

また、本発明第一の態様、第二の態様の芯材樹脂を製造するために用いる樹脂組成物は、下記のように調製される。

粘弾性樹脂（A）として熱可塑性樹脂を選択する場合には、トルエンやキシレンなどの有機溶剤を溶媒とする熱可塑性樹脂溶液と物質（B）、さらには必要に応じて導電性物質（C）やその他の成分をも計量し、混合、攪拌

しておけばよい。これにより、粘弾性樹脂（A）中に物質（B）を分散させることができる。

また、粘弾性樹脂（A）として、架橋性樹脂と架橋剤との反応生成物（熱硬化性樹脂）を選択する場合には、架橋性樹脂と架橋剤とは別々に保管しておく、すなわち、いわゆる主剤と硬化剤とからなる2液型接着剤のように保管しておくのが一般的である。物質（B）は、架橋性樹脂または架橋剤と混合しておいてもよいし、別に保管しておいてもよい。しかし、一般的には、架橋性樹脂と有機溶剤等を含有する架橋性樹脂溶液に、予め物質（B）を混合、攪拌しておく。また、導電性物質（C）やその他の成分については、予め、これらの必須成分のいずれかと混合しておくのが一般的である。

そして、該樹脂組成物の使用料、すなわち芯材樹脂または複合型樹脂金属板の製造の際に全成分を混合し、純いて架橋性樹脂と架橋剤と

を反応させれば、粘弾性樹脂（A）中に物質（B）を分散させることができる。

なお、物質（B）が熱可塑性樹脂溶液あるいは架橋性樹脂溶液に対して相溶挙動を呈し、分散性に欠ける場合には、物質（B）をその内部に含有するマイクロカプセルを用いるのがよい。

本発明第一の態様、第二の態様の芯材樹脂の製造は、粘弾性樹脂（A）として熱可塑性樹脂を選択する場合には、前記樹脂組成物を適当な厚さに塗工し、その後、必要に応じて有機溶剤を揮散させればよい。また、粘弾性樹脂（A）として熱硬化性樹脂を選択する場合には、前記樹脂組成物を適当な厚さに塗工した後、適当な条件で加熱処理を行ない、該樹脂組成物中の架橋性樹脂と架橋剤とを反応せしめればよい。加熱処理等の条件は、架橋性樹脂と架橋剤とが反応する条件であればよい。

次に本発明第三の態様および第四の態様について説明する。

本発明第三の態様は、本発明第一の態様の芯材樹脂を中間層として有する複合型樹脂金属板である。また、本発明第四の態様は、本発明第二の態様の芯材樹脂を中間層として有するスポット溶接可能な複合型樹脂金属板である。

このような複合型樹脂金属板に適用される金属板は、特に限定されず、冷間圧延鋼板、クロメート処理鋼板、亜鉛系めっき鋼板、リン酸塩処理鋼板などの表面処理鋼板、銅板、アルミ板、ステンレス板などのいずれであってもよく、また、コイル状鋼板、切り板のいずれであってもよい。その板厚は、特に限定されないが、成形加工性と保形性を考慮すれば、0.3～2mmのものが好ましい。

また、中間層は、前記金属板1枚の厚さの1/50～1/5の厚さが好ましく、実質的に20～150μmであることが好ましい。20μm未満である場合には、制振性および接着力が低下し、また150μmを超える場合には、成形加工時の金属板のズレやワレの原因と

なることがある。

なお、本発明第三の態様および第四の態様の複合型樹脂金属板において、中間層は、該中間層を構成する芯材樹脂中の粘弾性樹脂(A)自身の接着性によって金属板と接着されている。

また、本発明の芯材樹脂を有する複合型樹脂金属板としては、2枚の金属板の間に中間層として芯材樹脂を有する3層構造の本発明第三の態様および第四の態様の複合型樹脂金属板が一般的であるが、本発明の芯材樹脂は、他の構造の複合型樹脂金属板にも適用できる。他の構造の複合型樹脂金属板としては、例えば、1枚の金属板の片面あるいは両面に芯材樹脂を有するもの、金属板と芯材樹脂が交互に重ね合わされ、4層以上の積層構造となったものなどが挙げられる。

続いて、本発明第五の態様～第八の態様について説明する。

本発明第五の態様および第六の態様は、本発

明第五の態様の芯材樹脂を中間層として有する複合型樹脂金属板の製造方法である。

また、本発明第七の態様の芯材樹脂を中間層として有する複合型樹脂金属板の製造方法である。

すなわち、本発明第五の態様は、粘弾性樹脂(A)の前駆物質と、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1\times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質(B)とを混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接着することと特徴とするスポット溶接可能な複合型樹脂金属の製造方法であり、本発明第八の態様は、前記物質(B)のかわりに、前記物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルを用いる製造方法である。

ここで、粘弾性樹脂(A)の前駆物質とは、粘弾性樹脂(A)として熱可塑性樹脂を選択する場合は、熱可塑性樹脂であり、粘弾性樹脂(A)として熱硬化性樹脂を選択する場合は、架橋性樹脂と架橋剤の両者をいう。

本発明第五の態様～第八の態様において用いる混合物(樹脂組成物)については、すでに、本発明第一の態様および第二の態様についての説明の項で述べたので、ここでは省略する。

明第一の態様の芯材樹脂を中間層として有する複合型樹脂金属板の製造方法である。

また、本発明第七の態様の芯材樹脂を中間層として有するスポット溶接可能な複合型樹脂金属板の製造方法である。

すなわち、本発明第五の態様は、粘弾性樹脂(A)の前駆物質と、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1\times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>以下を呈する物質(B)とを混合し、得られた混合物を積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接着することと特徴とする複合型樹脂金属板の製造方法であり、本発明第六の態様は、前記物質(B)のかわりに、前記物質(B)をその内部に含有するマイクロカプセルを用いる製造方法である。

また、本発明第七の態様は、粘弾性樹脂(A)の前駆物質と、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内のいずれかの温度においてヤング率が $1\times$

本発明第五の態様～第八の態様としては、本発明第三の態様および第四の態様についての説明の項で述べたような金属板の少なくとも一方、好ましくは両方の積層面に、前記混合物(樹脂組成物)を塗布し、室温ないし好ましくは $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱して溶剤を除去し、引き続きもしくは放置後、加熱積層接着する方法が例示される。これにより、金属板間に芯材樹脂を有する複合型樹脂金属板が得られる。

前記混合物(樹脂組成物)の塗布方法は、特に限定されないが、ロールコート、スプレー、カーテンフローコーター、ドクターナイフコーター等が好ましい。

この時の塗布厚さは、最終的に得られる芯材樹脂の厚さが、積層される1枚の金属板の厚さの $1/50\sim 1/5$ となる厚さであることが好ましく、実質的に $20\sim 150\mu\text{m}$ となる厚さであることが好ましい。

積層接着温度は、粘弾性樹脂(A)として熱



可塑性樹脂を加熱する場合、中間層に50～180℃での加熱が与えられるようにすればよく、粘弾性樹脂(A)として熱硬化性樹脂を選択する場合は、硬化温度、すなわち中間層に130～250℃での加熱が与えられるようにすればよい。そして、このような加熱は、加熱プレスの場合30秒間～2分間程度、加熱ロールの場合には1～10秒間程度の接触時間で達成される。また、金属板を予め同温度に加熱し、冷却プレスまたは冷却ロールにより積層接着してもよい。

このように、本発明の製造方法において、本発明の芯材樹脂を得るために用いられる混合物(樹脂組成物)は、溶液状で金属板に塗工することもできるので、金属板と芯材樹脂との密着性を高めることができ、ガス層の巻き込みを防止することができる。

また、該混合物(樹脂組成物)は、金属板への塗布後のポットライフが実用上問題のない長さであるという特徴も有する。

その最大の特徴は、従来問題となっていた低周波数域の振動を抑制すること、すなわち、広範な周波数領域にて優れた制振性を発揮することであり、かつ、芯材樹脂の軟質化に伴う加工性、耐久性の低下を克服し、その高制振性を有効に利用するというところにある。

本発明の芯材樹脂が優れた制振性を発揮し、なおかつ他の弊害を招かないことについて、考察を以下に述べる。

従来の複合型制振金属板用芯材樹脂は、粘弾性樹脂(A)のガラス転移に基づく弾性変化を利用して制振性を得ていた。従って、制振性の一層の向上を考えると、特に、低周波数域振動に対して高制振性を発揮させるためには、粘弾性樹脂(A)を液状に近い低弾性状態にすることが有効と知見した。しかし、粘弾性樹脂(A)の低弾性化は、制振性以外の特性を低下させる。このため、本発明では、諸特性を分担する芯材樹脂構成としたのである。具体的には、液状あるいは半固体状の物質(B)を

さらに、本発明の製造方法では、前記混合物(樹脂組成物)が塗布された金属板が積層接着されると、直ちに所定の接着性が得られるという特徴を有し、加えて、粘弾性樹脂(A)として熱硬化性樹脂を選択すれば、本発明の複合型制振金属板の製造に際し、通常の熱可塑性樹脂を用いる場合と同等の条件で製造しても、得られた芯材樹脂が接着温度以上の耐熱性を示すという特徴を有する。

#### <作用>

本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂では、前述したように、粘弾性樹脂(A)中に、液状あるいは半固体状の物質(B)が分散して介在されているために、該芯材樹脂を中間層として有する本発明の複合型制振金属板においては、優れた制振性が発揮され、かつ芯材樹脂に伴う複合型制振金属板の加工性の低下がなく、さらに該金属板は耐久性にも優れたものとなるのである。

芯材樹脂の構成成分とすることにより、複合型制振金属板の使用温度に影響を受けずに、広範な温度域にて高制振性を発揮でき、特に低周波数域振動に対する制振性の高い芯材樹脂を得たのである。

液状あるいは半固体状の物質(B)の作用による高制振性を有効に利用するためには、物質(B)の芯材樹脂中への介在状態を考慮する必要がある。

本発明の芯材樹脂は、従来使用されていた粘弾性樹脂(A)に物質(B)を介在させたものであるが、粘弾性樹脂(A)は、物質(B)の介在に伴う加工性、耐久性の低下を補うだけの粘着力および金属板との接着力を有するものを選択すればよい。物質(B)は、粘弾性樹脂(A)中に細かく分散しており、粘弾性樹脂(A)によって包まれていることから、加工時あるいは使用環境下にて流出することはない。また、複合型制振金属板としたときに、金属板と物質(B)との接触部は極めて少ない

ので、物質(B)の存在は、金属板と芯材樹脂との界面における接着性には殆ど影響しない。さらに、物質(B)部に剪断力が集中することがないため、複合型制振金属板の加工性、耐久性の低下が生じないのである。

上述したように、本発明の芯材樹脂を用いれば、広い温度変化、広い振動周波数変化に対して優れた制振性を有し、加工性、耐久性においても優れた性能を有する複合型制振金属板を得ることができる。

#### ＜実施例＞

以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

本実施例においては、下記の各条件にて、2枚の金属板の間に本発明の芯材樹脂を中間層として有する複合型制振金属板を製造し、あるいは芯材樹脂のみを製造し、それらを試料とした。

また、各試料の性能評価試験方法は以下のと

定した。

#### ①耐久性

(1) 耐熱試験：各複合型制振金属板試料を100℃空気のオープン中に1000時間さらし、試験前後の接着強度を②に従って測定し、接着強度保持率を算出した。

(2) 耐焼付け塗装試験：各複合型制振金属板試料を220℃空気のオープン中に1時間さらし、試験前後の接着強度を②に従って測定し、接着強度保持率を算出した。

(3) 塩水浸漬試験：各複合型制振金属板試料を、5.0℃、5%NaCl水溶液中に1000時間浸漬し、試験前後の接着強度を②に従って測定し、接着強度保持率を算出した。

#### ②物質(B)粒子の最長径の測定

下記実施例1～4について、金属板のかわりにスライドガラスを用いたほかは①～③に用いた複合型制振金属板試料と同様の方法で製造した試料を用い、反射型偏光顕微鏡にて物質

おりである。

#### ③制振性能

制振性能の評価として、各複合型制振金属板試料の損失係数(n)を機械インピーダンス法によって測定し、200Hz、80Hzにおける損失係数の温度依存性を調査した。

さらに、芯材樹脂のみの動的力学的性質を示すために、動的粘弾性測定装置により、5×30×1mmの芯材樹脂試料を用い、周波数10Hz、昇温速度2℃/minにて、ガラス転移に基づくtanδの極大値を測定した。

#### ④加工性能(接着性能)

(1) T-剥離強度：各複合型制振金属板試料を25mm巾に裁断し、引張速度200mm/分、室温23℃にて、JIS K-6854に準じて測定した。

(2) 引張剪断強度：各複合型制振金属板試料を25mm×25mmの面積に裁断し、室温23℃にて、JIS K-6850に準じて測

(B)粒子の最長径を測定した。

#### (実施例1)

粘弾性樹脂(A)として、熱硬化性樹脂を選択した。

粘弾性樹脂(A)の一方の前駆物質として、テレフタル酸残基80モル、アジピン酸残基20モル、エチレングリコール残基45モル、1,6-ヘキサジオール残基55モルの当量比よりなる、重量平均分子量23,000の共重合飽和ポリエステルを用いた。そして、該ポリエステルをトルエン、MEK混合溶剤中に溶解し、固形分30重量%の共重合飽和ポリエステル溶液とした。

粘弾性樹脂(A)の他方の前駆物質として、架橋剤である重合ポリイソシアナートを用いた。具体的には、重合ポリイソシアナート溶液(3官能、固形分:50重量%、商品名:コロネート2030(日本ポリウレタン樹脂))を用いた。

物質(B)として、粘弾性樹脂(A)の

$\tan \delta$  が極大となる温度下でヤング率約  $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> を示すシリコンオイル（商品名：KF-965（信越シリコン樹脂製））を用い、これを、変性ゼラチンおよび尿素-ホルマリン樹脂の複合膜によりマイクロカプセル化した。該マイクロカプセルは、粒径が  $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 、膜材のカプセル全体に占める割合は約25体積%であった。

前記共重合飽和ポリエステル溶液、重合ポリイソシアナート溶液およびマイクロカプセル化された物質（B）を混合し、攪拌して樹脂組成物を得た。ただし、その割合は、得られる芯材樹脂中に重合ポリイソシアナートの正味量が5重量%となり、かつ、物質（B）が得られる芯材樹脂中に30体積%となるようにした。

こうして得た樹脂組成物を、脱脂した0.6mm厚みの冷間圧延鋼板（SPCC-SD）2枚に、ロールコーターを用いて、該鋼板各々の片面に膜厚  $25 \mu\text{m}$ （塗布時の厚さ：約  $85 \mu\text{m}$ 、硬化（加熱接着）後の厚さ： $25 \mu\text{m}$ ）

たガラス転移に基づく損失正接（ $\tan \delta$ ）は0.88であった。

#### （実施例2）

粘弾性樹脂（A）の前駆物質として、実施例1と同様の共重合飽和ポリエステルおよび重合ポリイソシアナートを用いた。ただし、共重合飽和ポリエステル溶液は、アセトンで溶媒とする固形分30重量%の溶液とした。

また、物質（B）として、粘弾性樹脂（A）の  $\tan \delta$  が極大となる温度下でヤング率約  $5 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> を示すシリコンゲル（商品名：γ GEL（シーゲル社製））の微粉末（ $15 \sim 30 \mu\text{m}$ ）をそのまま用いた。

これらを用い、実施例1と同様に樹脂組成物を得、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表および第1図、第2図に示した。

#### （実施例3）

物質（B）を、得られる芯材樹脂中に60体積%となるように用いた以外は、実施例1と同

になるように塗布し、塗布後オープン（100℃空気中×1分）で溶剤を留去した。この後、2枚の鋼板の樹脂組成物の塗布面同士を合わせ、熱プレス（200℃×1分×圧力5 kgf/cm<sup>2</sup>）で加熱接着し、複合型制振金属板試料を得た。

また、ガラス板上に、前記樹脂組成物を硬化後（芯材樹脂）の厚さが1mmとなるように塗布し、溶剤を留去し、200℃×2分で加熱硬化させた後、得られた芯材樹脂をガラス板から剥がし、 $5 \times 30 \times 1 \text{ mm}$ の大きさに打ちぬいて芯材樹脂試料とした。

これらの試料を用いて前記の性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表および第1図、第2図に示した。

なお、粘弾性樹脂（A）（物質（B）は含まない、後記比較例1に相当する）についても、芯材樹脂試料と同様の方法で試料を作製し、そのガラス転移温度を測定したところ、 $-15^\circ\text{C}$ であった。また、周波数10Hzにて測定し

た方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

#### （実施例4）

物質（B）として、その粒径が  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  のシリコンゲルを用いたほかは、実施例2と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

#### （比較例1）

物質（B）を用いない以外は、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表および第1図、第2図に示した。

#### （実施例5）

粘弾性樹脂（A）として、熱可塑性樹脂を選択した。

粘弾性樹脂の前駆物質として、テレフタル酸残基75モル、イソフタル酸残基25モル、エチレングリコール残基40モル、1,6-ヘキサジオール残基50モル、ポリエチレングリ

コール樹脂10モルの当量比よりなる、重量平均分子量30,000の共重合飽和ポリエステルを用いた。そして、該ポリエステルをトルエン、MEK混合溶剤中に溶解し、図形分30重量%の共重合飽和ポリエステル溶液とした。

物質(B)として、実施例1と同様のマイクログラフセル化シリコンオイルを用いた。

前記共重合飽和ポリエステル溶液およびマイクログラフセル化された物質(B)を混合し、攪拌して樹脂組成物を得た。ただし、その割合は、得られる芯材樹脂中に物質(B)が20体積%となるようにした。

こうして得た樹脂組成物を、脱脂した0.6mm厚みの冷間圧延鋼板(SPCC-SD)2枚に、ロールコーターを用いて、該鋼板各々の片面に膜厚25 $\mu$ m(塗布時の厚さ:約85 $\mu$ m、加熱後膜厚の厚さ:25 $\mu$ m)になるように塗布し、塗布後オープン(100℃で空気中×1分)で溶剤を留去した。この後、2枚の鋼板の樹脂組成物の塗布面同士を合わせ、熱プレス

(130℃×1分×圧力5kgf/cm<sup>2</sup>)で加熱重合し、複合型制振金属板試料を得た。

また、実施例1と同様に芯材樹脂試料を作製した。

これらの試料を用いて前記の性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

なお、粘弾性樹脂(A)(物質(B)は含まない、後記比較例2に相当する)についても、芯材樹脂試料と同様の方法で試料を作製し、そのガラス転移温度を測定したところ、5℃であった。

(比較例2)

物質(B)を用いない以外は、実施例5と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

第 1 表

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2
芯材樹脂中に占める物質 (B) の割合 (体積%)			30	30	0	60	30	20	0
物質 (B) の最長粒子径 (μm)			30	30	なし	30	200	30	なし
制 振 性 能			芯材樹脂のtan-δ						
			1.01	1.10	0.88	1.09	1.14	1.23	1.12
加 工 性 能 (接着性能)	T-剥離強度 (kgf/inch)		17.0	16.7	17.8	10.5	14.0	10.8	11.4
	引張剪断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		100	97	105	63	72	58	63
耐 久 性 能	T-剥離強度 保持率 (%)	耐熱試験	97	95	100	70	73	71	73
		耐焼付け塗装試験	100	93	100	78	81	38	40
		塩温水浸漬試験	97	97	100	65	86	69	69
	引張剪断強度 保持率 (%)	耐熱試験	98	95	100	68	70	68	70
		耐焼付け塗装試験	100	95	100	72	78	40	38
		塩温水浸漬試験	100	95	100	65	71	65	67

## &lt;発明の効果&gt;

本発明により、樹脂の粘弾力に関連する制振性と加工性という相反する関係が改善され、よって、制振性、加工性、さらには耐久性という全ての要求性能を満足する複合型制振金属板用芯材樹脂、該芯材樹脂を中間層として有する複合型制振金属板および複合型制振金属板の製造方法が提供される。

本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂は、加工性、耐久性に優れる粘弾性樹脂中に、制振性、特に低周波数振動に対する制振性に優れる液状あるいは半固体的物質を所定量分散して介在させている点に特徴があり、そのために、該芯材樹脂を利用した複合型制振金属板は、要求される特性をすべて満足し、なかでも制振性においては、広範な温度域および広範な周波数域に対応して優れた性能を発揮するものである。

また、本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂は、導電性物質を含んでいてもよく、その場合

は、該芯材樹脂を利用した複合型制振金属板は、スポット溶接が可能となる。

以上の特徴から、本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂は、造材など従来の複合型制振金属板の用途に使用されることは勿論のこと、従来使用が困難であった自動車部材などの用途にも幅広く利用される。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1および2、比較例1について、200Hzで測定した損失係数の温度依存性を示すグラフである。

第2図は、実施例1および2、比較例1について、80Hzで測定した損失係数の温度依存性を示すグラフである。

特許出願人 川崎製鉄株式会社  
代理人 井理士 渡辺 望 株  
同 井理士 三和 靖 子



FIG. 1

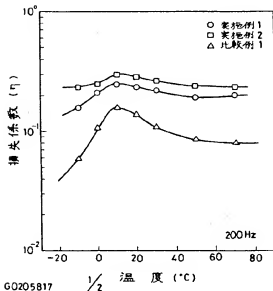
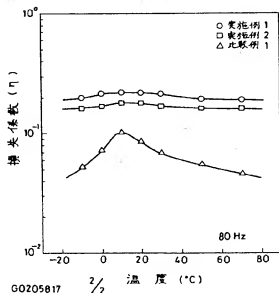


FIG. 2



第 1 頁の続き

発 明 者 杉 辺 英 孝 千葉県千葉市川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究本  
部内